

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-218532

(43)Date of publication of application : 19.08.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number : 08-023635

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1996

(72)Inventor : NAGAI HIROKI

MACHIDA JUNJI

NAKAMURA MITSUTOSHI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure a sufficiently large quantity of electric charges and to reduce the amt. of a defectively charged toner by specifying the amt. of an alkali metal or an alkaline earth metal remaining in a toner and the ratio of the vol. average particle diameter of the toner to the number average particle diameter.

SOLUTION: Fine resin particles obtd. by wet granulation are washed with an amt. of an acid corresponding to the amt. of a dispersion stabilizer charged, and in a stage before drying, the particles are washed with an amt. of deionized water corresponding to the amt. of the stabilizer charged to reduce the amt. of a metal remaining on the surfaces of the particles to a prescribed range. When a toner is produced using the resultant fine resin particles, the amt. of an alkali metal or an alkaline earth metal remaining in the toner is $\leq 5.0\%$. The ratio of the vol. average particle diameter of the toner to the number average particle diameter is regulated to 1.0-1.3.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP) (12)公開特許公報(A) (11)特許出願公開番号
特開平9-218532
(43)公開日 平成9年(1997)8月19日

(51)IntCl. ⁴ G 0 3 G 9/087 9/08		識別記号	庁内整理番号	F I G 0 3 G 9/08	技術表示箇所 3 8 1
(21)出願番号 特願平9-23635		審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)			
(22)出願日 平成8年(1996)2月9日		(71)出願人 000006079 ミノルタ株式会社 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル			
		(72)発明者 永井 裕樹 大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪 国際ビル ミノルタ株式会社内			
		(72)発明者 町田 純二 大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪 国際ビル ミノルタ株式会社内			
		(72)発明者 中村 光俊 大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪 国際ビル ミノルタ株式会社内			

(54)【発明の名称】 静電潜像現像用トナー

(57)【要約】
【目的】 高温高湿環境に放置した後も、十分な帯電量を有し、帯電不良トナー量が少なく、静電時にも帯電量が低下しないトナーを提供する。
【構成】 特定の金属を含有する難溶性無機塩を分散安定剤として使用する湿式造粒法により製造された静電潜像現像用トナーにおいて、トナーに残存する金属量並びにその体積平均粒径と顔数平均粒径の比を所定の範囲に調整した静電潜像現像用トナー。

(2)

1
【特許請求の範囲】
【請求項1】 アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する難溶性無機塩を分散安定剤として使用する湿式造粒法により製造された静電潜像現像用トナーにおいて、トナーに残存するアルカリ金属またはアルカリ土類金属の量が5.0重量%以下であり、且つトナーの体積平均粒径D_vと顔数平均粒径D_pとの比D_v/D_pが1.0～1.3であることを特徴とする静電潜像現像用トナー。
2
【請求項2】 前記難溶性無機塩がカルシウム系化合物であることを特徴とする請求項1記載の静電潜像現像用トナー。
3
【請求項3】 前記トナーの体積平均粒径が3～10μmであることを特徴とする請求項1記載の静電潜像現像用トナー。
4
【請求項4】 前記トナーが、少なくとも結着樹脂、着色剤および非水溶性有機溶剤からなる着色樹脂溶液を、分散媒液中で乳化分散し、O/W型エマルジョンを得た後、上記有機溶剤を除去することにより得られることを特徴とする請求項1記載の静電潜像現像用トナー。
5
【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、静電記録および静電印刷等における静電潜像を現像するために用いられる静電潜像現像用トナーに関する。
6
【0002】
【従来の技術】 従来より、電子写真、静電記録および静電印刷等における静電潜像を現像するために用いられる静電潜像現像用トナーは、カーボンブラック等の顔料を熱可塑性樹脂中に混合溶解混練して一様な分散体にした後、適当な微粉体装置によってトナーとして必要な粒径の粉末に粉砕する、いわゆる粉砕法により製造されてきた。
7
【0003】 しかしながら、近年、製造コストの低減や高面質化の観点から粉砕法に代わり、小粒径で比較的小径の揃った樹脂微粒子を得ることが可能な、懸濁重合法、乳化分散法等に代表される湿式での造粒法が注目されている。
8
【0004】 懸濁重合法は、重合性単量体、重合開始剤および着色剤等を成分とする重合組成物を分散媒体中に懸濁し重合することによって造粒を行うものである。また、乳化分散法は、結着樹脂と着色剤とを適当な有機溶媒に溶解ないしは分散させて着色樹脂溶液とし、これを水性分散液に加えて激しく攪拌することにより、樹脂溶液の液滴を形成させる。そして、加熱して液滴から有機溶媒を除去することにより造粒を行うものである。
9
【0005】 湿式造粒法によれば、概して小粒径のトナー一粒子を形成することが容易であることから高面質化に充分対応することが可能である。また、取率も良好である。通常、このような湿式造粒法においては、分散媒体中に分散した液滴の凝集を防止し、液滴の分散状態を安定に保つため、分散媒体中に分散安定剤を添加するようにしている。
10
【0006】 分散安定剤としては、種々のものが知られているが、特に、分散安定性に優れていることおよび分散安定剤の除去の容易性に優れていることなどから、リソ酸カルシウム等の難溶性無機塩が好ましく用いられる。
11
【0007】
12
【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、難溶性無機塩を分散安定剤として使用する湿式造粒法によって製造したトナーは、十分な帯電量を示さなかったり、帯電不良トナーの量が多かったり、高温高湿環境に放置すると帯電性が損なわれたり、静電時に帯電量が低下するなどの問題が発生する虞のあることが判明した。
13
【0008】 本発明は上記事情に鑑みられたもので、分散安定剤としてカルシウム系の難溶性無機塩を使用する湿式造粒法で製造されたトナーであっても、十分な帯電量を有し、帯電不良トナー量が少なく、高温高湿環境に放置しても帯電性が損なわれず、静電時にも帯電量が低下しないトナーを提供することを目的とする。
14
【0009】
15
【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する難溶性無機塩を分散安定剤として使用する湿式造粒法により製造された静電潜像現像用トナーにおいて、トナーに残存するアルカリ金属またはアルカリ土類金属の量が5.0重量%以下であり、且つトナーの体積平均粒径D_vと顔数平均粒径D_pとの比D_v/D_pが1.0～1.3であることを特徴とする。
16
【0010】 本発明者らは、種々検討した結果、トナーに残存する上記金属量およびトナーの粒径が上記問題の要因であることを見出した。
17
【0011】 一般に、難溶性無機塩を分散安定剤として使用する湿式造粒法においては、懸濁液中で分散安定剤である難溶性無機塩が液滴表面を覆うことにより、液滴どうしの凝集を防いでいる。このため、造粒された樹脂微粒子の表面にはこの難溶性無機塩が付着している。したがって、通常は、造粒後に粒子表面に付着している難溶性無機塩を、塩酸等により溶解しついで水洗浄することによって除去するようにしている。
18
【0012】 ところが、このような難溶性無機塩を分散安定剤として使用する場合、分散安定剤に含まれていた金属が何らかの形で樹脂粒子表面に付着するものと考えられ、単に酸によって溶解し水洗しただけでは、分散安定剤に含まれていた金属を粒子表面から十分に除去できないことが判明した。そして、トナー表面に付着していると考えられる金属含有成分が上記問題の要因となることを見出した。
19
【0013】 トナー表面に付着する金属含有成分が上記問題の要因となる理由はいずれも明らかではないが、こ

90

(3)

3
の金属含有成分自身が有する程度の帯電性を有しており、これがトナーの帯電性に影響を与えることによるものと考えられる。

【0014】本発明者らは、上記知見に基づいてさらに検討を重ねた結果、湿式造粒法によって得た樹脂微粒子を、分散安定剤の仕込量に応じた量の酸を使用して酸洗淨し、ついで分散安定剤の仕込量に応じた水量で水洗淨し、さらに乾燥する前の段階で分散安定剤の仕込量に応じた水量の脱イオン水によって洗淨するなどの方法により、樹脂微粒子表面に残存する金属の量を所定の範囲にまで減少させるとともに、トナーの体積平均粒径および個数平均粒径を所定の関係に調整することによって、上記問題を解決することが可能であることを見出し、本発明に至ったものである。

【0015】
【発明の実施の形態】本発明においては、まず式(1)において造粒を行う。式(1)におけるトナー粒子の造粒法としては、例えば、乳分散法がある。

【0016】乳分散法においては、結着樹脂と、着色剤と、必要に応じてその他の添加物と、非水溶性有機溶媒とを混合して着色樹脂溶液とし、これを水性分散媒中に乳分散させてO/W型エマルジョンを形成し、その後O/W型エマルジョンから非水溶性有機溶媒を除去することにより造粒を行う。なお、O/W型エマルジョンとは、水性分散液中に油性液体が液滴となって分散している状態の懸濁液を指す。

【0017】乳分散法に用いられる結着樹脂としては、後述する非水溶性有機溶媒に溶解可能でかつ水に不溶性あるいは難溶性のものであれば特に限定されず、例えば、スチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン-(メタ)アクリル系共重合体樹脂、オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリスルホン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂などのような公知の各種の樹脂を単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0018】このような結着樹脂としては、ガラス転移点(T_g)が50〜70℃、数平均分子量(M_n)が1000〜50000、好ましくは3000〜20000、M_nと重量平均分子量(M_w)との比で表わされる分子重量分布(M_w/M_n)が2〜60であることが望ましい。T_gが50℃未満では最終的に得られるトナーの耐熱性が低下し、T_gが70℃を越えるとトナーの定着性が低下する。また、M_nが1000未満では高温オフセットが発生しやすくなり、50000を越えるものであると逆に低温オフセットが発生しやすくなる。さらに、M_w/M_nが2未満であると非オフセット領域が狭いものとなる虞があり、60を越えるものであると低温オフセットが発生しやすくなる。なお、本発明のトナーをオイル散布用トナーとする場合には、M_w/M_n

4
は2〜5とすることが望ましく、また、オイルレス定着用トナーとする場合には、M_w/M_nは20〜50とすることが望ましい。

【0019】上記の結着樹脂を溶解するための有機溶媒としては、水に不溶かあるいは難溶で、上記結着樹脂を溶解するものであればよく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチレン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等を単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。

【0020】トナーに含有される着色剤としては、以下に示されるような有機ないしは無機の各種、各色の顔料が使用可能である。

【0021】すなわち、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリン・ブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイトなどがある。

【0022】黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタニイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエロー-S、ハンザイエロー-G、ハンザイエロー10G、ベンジンイエロー-G、ベンジンイエロー-NR、キプリンイエローレキ、バーマネントイエロー-NCG、タートラジンレキなどがある。

【0023】橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、バーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジR、バロカンオレンジ、インダスレンブリアントオレンジRK、ベンジンオレンジG、インダスレンブリアントオレンジGKなどがある。

【0024】赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、バーマネントレッド4R、リソニールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリアントカーミン6B、エオシンレキ、ローダミンレキB、アリザリンレキ、ブリアリントカーミン3Bなどがある。

【0025】紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレキなどがある。

【0026】青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレキ、ピクトリアブルーレキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分置換化合物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどがある。

【0027】緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化

(4)

5
クロム、ビグメントグリーンB、マイカライトグリーンレキ、ファイナルイエローグリーンGなどがある。
【0028】白色顔料としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アンチモン、硫化亜鉛、炭酸カルシウム、酸化スズなどがある。

【0029】体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレーム、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アリナホワイトなどがある。

【0030】これらの着色剤は単独あるいは複数組合せて用いることができる。着色剤はトナーに含有される結着樹脂100重量部に対して、1〜20重量部、好ましくは2〜15重量部使用する。着色剤が20重量部より多いとトナーの定着性が低下し、1重量部より少ないと所望の画像濃度が得られない虞がある。

【0031】本発明のトナー中には、上記したような結着樹脂および着色剤以外にも、例えば、荷電制御剤、磁性粉、オフセット防止剤などの成分を必要に応じて配合することができ。

【0032】荷電制御剤としては、摩擦帯電により正または負の荷電を与え得る物質として各種のものがあり、正荷電制御剤としては、例えば、ニグロシンベースEX(オリエント化学工業社製)などのニグロシン系染料、P-51(オリエント化学工業社製)、コピーチャージPX VP435(ヘキス社製)などの第4級アンモニウム塩、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、およびPLZ1001(四国化成工業社製)などのイミダゾール化合物等が挙げられる。

【0033】負荷電制御剤としては、例えば、ポントロンS-22(オリエント化学工業社製)、ポントロンS-34(オリエント化学工業社製)、ポントロンE-81(オリエント化学工業社製)、ポントロンE-84(オリエント化学工業社製)、スピロンブラックTRH(保土谷化学工業社製)などの金属錯体、チオインジゴ系染料、コピーチャージNX VP434(ヘキスト社製)などの第4級アンモニウム塩、ポントロンE-89(オリエント化学工業社製)などのカリウム錯体、フッ素化合物などが挙げられる。なお、負荷電制御剤となる金属錯体としては、上記に示したものに以外にもオキシカルボン酸金属錯体、ジカルボン酸金属錯体、アミノ酸金属錯体、ジケトン金属錯体、ジアミン金属錯体、アゾ基含有ペンゼン-ベンゼン誘導体骨格金属錯体、アゾ基含有ペンゼン-ナフタレン誘導体骨格金属錯体などの各種の構造を有したものであってもよい。

【0034】これらの荷電制御剤は、その粒径が10〜100μm程度のものであることが、均一な分散を得る上から望ましい。市販品等として供給される形態においてその粒径が上記範囲の上限値も大きい場合には、ジェットミル等により粉砕を行うなどの公知の方法により

6

適当な粒径に調整することが望ましい。

【0035】磁性粉としては、マグネタイト、γ-ヘマタイト、あるいは各種フェライト等がある。

【0036】オフセット防止剤としては、各種ワックス、特に、低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、あるいは、酸化系のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスなどが挙げられる。

【0037】非水溶性有機溶媒に結着樹脂、着色剤、およびその他のトナー成分を溶解ないし分散させるには、ポリアルミル、サンドミル、ホモキナー、超音波ホモナイザーなどの装置を用いることができる。

【0038】結着樹脂、着色剤、およびその他の添加剤を非水溶性有機溶媒と混合させて得た着色樹脂溶液における固形濃度は、この着色樹脂溶液を水性分散液中に乳分散させてなるO/W型エマルジョンを加熱して液中より非水溶性有機溶媒を除去する際に、液滴が容易に微粒子へと凝固できるように設定する必要がある。5〜50重量%、好ましくは10〜40重量%とする。

【0039】O/W型エマルジョンを形成するためには、ホモキナーなどの攪拌装置を用いて、着色樹脂溶液と水性分散液との混合系を十分に攪拌する方法を採用することができ。なお、攪拌時間が短すぎるとシャープな粒径分布が得られないため、攪拌時間は10分以上であることが好ましい。

【0040】また、着色樹脂溶液の体積(V_p)と水性分散液の体積(V_w)との比(V_p/V_w)は、V_p/V_w≦1、好ましくは0.3≦V_p/V_w≦0.7とすることが望ましい。V_p/V_w>1であると、安定なO/W型エマルジョンが形成できず、途中で相転移が生じ、W/O型エマルジョンが形成されてしまう虞が大きいのである。

【0041】O/W型エマルジョンを形成するために使用する水性分散液としては、水や、水にエマルジョンを破壊しない程度の水溶性有機溶媒を含んだもの、例えば、水/メタノール混液(重量比50/50〜100/0)、水/エタノール混液(重量比50/50〜100/0)、水/メチルエチル混液(50/50〜100/0)、水/メチルエチル混液(50/50〜100/0)などが使用可能である。

【0042】水性分散液には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する難溶性無機塩を分散安定剤として添加する。このような難溶性無機塩としてはリン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸マグネシウム、リン酸マグネシウムアンモニウム、二リン酸マグネシウム、三リン酸マグネシウム系系難溶性無機塩として、このようなカルシウム系の難溶性無機塩としては、水に難溶性のリン酸カルシウム塩や、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。水に難溶性のリン酸カルシウム塩としては、リン酸三カルシウム、第二リン酸カルシウム、水酸化リン酸カルシウム、ピロリン酸カル

(5)

7
シウム、ポリリン酸カルシウムおよび、これらの混晶や、フッ化カルシウムや塩化カルシウムとの複塩の形態のものを挙げることができる。これらの分散安定剤は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0043】以下、難溶性無機塩としてカルシウム系のものを使用した場合に詳細に説明する。

【0044】乳化分散法においてリン酸カルシウム塩を分散安定剤として用いると、トナー表面に凹凸が形成され、不定形のトナーが得られる。そのため、ブレードクリーニングを行う画像形成装置においては、良好なクリーニング性を得ることができる。

【0045】分散安定剤としてカルシウム系の難溶性無機塩を含む水性分散液のpHは、カルシウム系難溶性無機塩の安定性を考慮して、5～14、好ましくは6～12に調整することが望ましい。水性分散液のpHを調整するために、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム等のアルカリや、塩酸、リン酸等の酸を添加するなどの方法を採用することができる。

20
【0046】分散安定剤としてのカルシウム系の難溶性無機塩の使用量は、使用する水性分散液の総量に対して0.5～10重量%とすることが好ましい。分散安定剤が0.5重量%未満であると液滴を十分安定な状態で分散させることが困難になり、10重量%を超えると樹脂粒子中への分散安定剤の取り込みが問題となる虞があるためである。

【0047】また、着色樹脂溶液の水性分散液への分散途中あるいは分散終了後に、分散安定剤を追加して添加するようにしてもよい。このような分散安定剤の再添加は、液滴あるいは析出した樹脂微粒子の凝集の防止に有効である。

30
【0048】液滴の分散安定性を向上させるため、分散安定剤としてのカルシウム系の難溶性無機塩とともに、分散安定補助剤を用いてもよい。分散安定補助剤としては、サポニンなどの天然界面活性剤、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系などのニオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸、エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアミノ系界面活性剤などが挙げられる。特に、ドデシルベンゼン系界面活性剤ナトリウムやラウリル硫酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤が好ましい。

40
【0049】分散安定補助剤と分散安定剤との混合比率は、1/1000～10/100、好ましくは2/100～8/100とすることが好ましい。混合比率が1/1000未満では、十分な分散安定性を得ることができず、また、10/100を超えると乳化が起ころじ、液滴に凝集が発生したり、造粒後に分散安定剤および分散安定補助剤を十分に除去することが困難になる等の虞があるためである。O/W型エマルジョンから非水溶性有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し

50

(6)

9
ためには、重合組成物の分散した溶液系を重合開始剤の分解除以上上の任意の温度にすればよいが、通常40～150℃とすることが好ましい。

【0055】分散媒体中には、分散した液滴の凝集を防ぐために分散安定剤を添加する。分散安定剤としては、上記の乳化分散法に用いられるものと同様のものを用いることができる。

【0056】懸濁重合法においては、樹脂微粒子内のモノマーの残留を極力抑える必要がある。モノマーの残留量が多いと、洗浄により分散安定剤を除去する際の凝集の発生、トナーとなったからの臭い、帯電性の不安定化、酸化温度のばらつき等の原因となる。モノマーの残留を抑えるためには、反応の前中は低温で(40～80℃)重合を行い、反応の後中は高温(80～150℃)で重合を行うなどの発熱重合法を用いたり、プレポリマーを用いたりすることが望ましい。

【0057】また、重合中や重合終了後に分散安定剤を追加して添加してもよい。このような分散安定剤の再添加は、液滴の凝集や、造粒された着色樹脂微粒子の凝集の防止に有効である。

20
【0058】本発明においては、こうして造粒中で製造された着色樹脂微粒子を、酸洗浄し、ついで水洗し、さらに乾燥する前の段階で脱イオン水によって洗浄するなどの方法により、トナーに残存するカルシウム量を5.0重量%以下、好ましくは0.01～2.0重量%とする。

【0059】トナーに残存するカルシウムの量を測定するためには、たとえば、ICP発光分光分析装置、X線マイクロアナライザー、蛍光X線分析装置等の公知の分析装置を用いることができる。

【0060】酸洗浄の方法としては、例えば、着色樹脂微粒子を形成させた後、この着色樹脂微粒子を含む溶液に、塩酸、硝酸、硫酸などの酸を添加することにより着色樹脂微粒子表面に付着している分散安定剤を溶解するなどの方法が挙げられる。分散安定剤の溶解を完全なものとするため、溶液のpHを1～2とし、30分間以上攪拌することが好ましい。また、酸の添加により着色樹脂微粒子を含んだ溶液が発熱し、一旦溶解した分散安定剤が着色樹脂微粒子中に取り込まれる虞があるので、着色樹脂微粒子を含む溶液の温度を30℃以下に保つことが好ましい。

【0061】酸洗浄後、着色樹脂微粒子をろ別し、水洗色を行うことによって分散安定剤や分散安定補助剤を着色樹脂微粒子表面から洗い流す。

【0062】水洗浄は、まず、ろ別した着色樹脂微粒子を水道水等を用いて懸洗し、さらに、脱イオン水によって数回洗浄する方法により行う。こうして、着色樹脂微粒子の乾燥を行う前に脱イオン水によって数回洗浄することにより、分散安定剤、分散安定補助剤、水洗浄に使用した水道水等に含まれるハロゲンイオン等を十

50

10

分減少させることができる。

【0063】また、水洗浄を繰り返すうちに、着色樹脂微粒子が水と馴染みにくくなり懸液中に上部に浮遊し、均一な洗浄ができなくなることがある。これを解決するために、脱イオン水洗浄の前に水溶性で且つ着色樹脂粒子を溶解しない有機溶剤の水溶液、例えばメタノールやエタノール等のアルコールの水溶液で洗浄を行うことが好ましい。

【0064】なお、トナーに残存するカルシウム量を0.01重量%未満にするには、洗浄回数や時間が増大してコストがかかるため好ましくない。

【0065】こうして洗浄された着色樹脂微粒子は乾燥された後、分級することにより体積平均粒径3～10μm、好ましくは4～9μm、体積平均粒径D_v/個数平均粒径D_pが1.0～1.3、好ましくは1.0～1.2のトナーとすることができ。D_v/D_pが1.3より大きくなると上述した範囲にカルシウム量を調節しても不良帯電トナー等の問題を十分に解消することが困難になる。

20

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、以下の数値は重量部である。

【0067】<実施例1>ポリエスチル樹脂(NE-382:花王社製)100部をトルエン400部に溶解し、そして、フタロシアニン顔料6部および亜鉛金属錯体(E-84:ポリシアニド化学工業社製)2部を添加し、ボールミルに入れて3時間混合して分散させることにより着色樹脂溶液を調製した。

【0068】一方、分散安定剤として4重量%の水酸化リン酸カルシウム[3Ca₃(PO₄)₂・Ca(OH)₂]を含有する水溶液1000部に、ラウリル硫酸ナトリウム(和光純薬社製)0.1部を溶解させることにより水性分散液を調製した。

【0069】上記の着色樹脂溶液をTKオートホモミキサー(特殊機化学工業社製)を用いてこの水性分散液中に懸濁させた。この際、ホモミキサーの回転数を調整し、平均粒径5.5μmの液滴を形成するようにした。

【0070】こうして得た着色樹脂溶液の懸濁液を60～65℃、70～140mmHgの条件下で5時間放置することにより、液滴からトルエンを除去し、着色樹脂微粒子を析出させた。

【0071】そして、液温を30℃以下に保ちながら溶液のpHが1.6になるまで1Nの塩酸を徐々に添加し水酸化リン酸カルシウムを溶解した。さらに、30分間攪拌を続けた後、着色樹脂微粒子をろ別した。

【0072】次に、この着色樹脂微粒子を5倍量の水で水中で30分間懸洗し、ろ過する操作を3回繰り返した。続いて、5倍量の10重量%メタノール水溶液中で30分間懸洗し、ろ過した後、5倍量の脱イオン水で30分間懸洗し、ろ過する操作を3回繰り返した。

(7)

11

【0073】この後、スラリー乾燥装置（ディスプレイコート：日清エンジニアリング社製）により着色樹脂粒子の乾燥を行った後、エルボージェットEJ-15（日鉄鉱業社製）により分級して下記表1に示すトナー1を得た。

【0074】＜実施例1＞同様の手順により、着色樹脂溶液の懸濁液を調整し、次いで懸濁液中の液滴からトルエンを除去し、着色樹脂微粒子を析出させた。そして、この着色樹脂微粒子を含む溶液に対して、液温を30℃以下に保ちながら溶液のpHが1.2になるまで1Nの塩酸を徐々に添加して水酸化リン酸カルシウムを溶解した。さらに、1時間攪拌を続けた後、着色樹脂微粒子をろ別した。

【0075】次に、この着色樹脂微粒子を5倍量の水通水中で30分懸洗し、ろ過する操作を3回繰り返した。続いて、5倍量の10重量%メタノール水溶液中で30分間懸洗し、ろ過した。そして、この着色樹脂微粒子を含む溶液のpHが1.5（日鉄鉱業社製）により分級して下記表1に示すトナー2を得た。

【0076】この後、スラリー乾燥装置（ディスプレイコート：日清エンジニアリング社製）により着色樹脂粒子の乾燥を行った後、エルボージェットEJ-15（日鉄鉱業社製）により分級して下記表1に示すトナー2を得た。

【0077】＜実施例3＞まず、実施例1と同様の手順により、着色樹脂溶液の懸濁液を調整し、次いで懸濁液中の液滴からトルエンを除去し、着色樹脂微粒子を析出させた。そして、この着色樹脂微粒子を含む溶液に対して、液温を30℃以下に保ちながら溶液のpHが1.5になるまで4Nの塩酸を徐々に添加して水酸化リン酸カルシウムを溶解した。さらに、1時間攪拌を続けた後、着色樹脂微粒子をろ別した。

【0078】次に、この着色樹脂微粒子を5倍量の水通水中で30分間懸洗し、ろ過する操作を2回繰り返した。続いて、5倍量の10重量%メタノール水溶液中で30分間懸洗し、ろ過した。そして、この着色樹脂微粒子を含む溶液のpHが1.5（日鉄鉱業社製）により分級して下記表1に示すトナー3を得た。

【0079】この後、スラリー乾燥装置（ディスプレイコート：日清エンジニアリング社製）により着色樹脂粒子の乾燥を行った後、エルボージェットEJ-15（日鉄鉱業社製）により分級して下記表1に示すトナー3を得た。

【0080】＜実施例4＞まず、実施例1と同様の手順により、着色樹脂溶液の懸濁液を調整し、次いで懸濁液中の液滴からトルエンを除去し、着色樹脂微粒子を析出させた。そして、この着色樹脂微粒子を含む溶液に対して、液温を30℃以下に保ちながら溶液のpHが1.8になるまで2Nの塩酸を徐々に添加して水酸化リン酸カルシウムを溶解した。さらに、40分間攪拌を続けた後、着色樹脂微粒子をろ別した。

【0081】次に、この着色樹脂微粒子を5倍量の水通

12

水中で30分間懸洗した後を過した。続いて、5倍量の10重量%メタノール水溶液中で30分間懸洗し、ろ過した後、5倍量の脱イオン水で30分間懸洗し、ろ過する操作を2回繰り返した。

【0082】この後、スラリー乾燥装置（ディスプレイコート：日清エンジニアリング社製）により着色樹脂粒子の乾燥を行った後、エルボージェットEJ-15（日鉄鉱業社製）により分級して下記表1に示すトナー4を得た。

【0083】＜実施例5＞スチレン-ブチルメタクリレート樹脂（軟化点121℃、Tg65℃、Mn=2300、Mw/Mn=8.5）100部をジクロロメタン400部に溶解した。そして、ジメチルキナクリドン顔料6部および亜鉛金属錯体（E-84：オリエンテ化学工業社製）2部を添加し、ボールミルに入れて3時間混合して分散させた。そして、この着色樹脂溶液を調整した。

【0084】一方、分散安定剤として1.5重量%の水酸化リン酸カルシウムを含む水溶液1000部に、ラウリル硫酸ナトリウム（和光純薬社製）0.1部を溶解させることにより水性分散液を調整した。

【0085】上記の着色樹脂溶液をTKオートホモミキサー（特殊機械工業社製）を用いてこの水性分散液中に懸濁させた。この際、ホモミキサーの回転数を調整し、平均粒径6.5μmの液滴を形成するようにした。

【0086】こうして得た着色樹脂溶液の懸濁液に対して、5重量%の水酸化リン酸カルシウムを含む水溶液500部を添加した後、35～40℃、常圧の条件下で5時間放置することにより、液滴からジクロロメタンを除去し、着色樹脂微粒子を析出させた。

【0087】そして、液温を30℃以下に保ちながら溶液のpHが2.0になるまで1Nの塩酸を徐々に添加して水酸化リン酸カルシウムを溶解した。さらに、30分間攪拌を続けた後、着色樹脂微粒子をろ別した。

【0088】次に、この着色樹脂微粒子を5倍量の水通水中で30分間懸洗し、ろ過する操作を3回繰り返した。続いて、5倍量の10重量%メタノール水溶液中で30分間懸洗し、ろ過した。そして、この着色樹脂微粒子を含む溶液のpHが1.5（日鉄鉱業社製）により分級して下記表1に示すトナー5を得た。

【0089】この後、スラリー乾燥装置（ディスプレイコート：日清エンジニアリング社製）により着色樹脂粒子の乾燥を行った後、エルボージェットEJ-15（日鉄鉱業社製）により分級して下記表1に示すトナー5を得た。

【0090】＜実施例6＞スチレン100部、n-ブチルメタクリレート35部、メタクリル酸5部、2-メアルブイソシアプロパロニトリル0.5部、カーボブラック顔料（三菱化成工業社製）8部、帯電制御剤（アイゼンシロンプラックTRH：保士ナ谷化学社製）3部、低分子量ポリプロピレン（三洋化成工業社製）3部からなる材料をサンドスターラーで混合することにより重合

(8)

13

組成物を調製した。この重合物を、水500部、水酸化リン酸カルシウム20部、ドデシル硫酸ナトリウム（和光純薬社製）0.1部を溶解させた水性分散液に投入してホモミキサー（特殊機械工業社製）を用いて毎分8000回転で攪拌しながら、60℃で5時間重合金せ、さらに温度を75℃に昇温し1時間重合金させて着色樹脂微粒子を析出させた。

【0091】冷却後、液温を30℃以下に保ちながら溶液のpHが1.0になるまで2Nの塩酸を添加して水酸化リン酸カルシウムを溶解した。さらに、1時間攪拌を続けた後、着色樹脂微粒子をろ別した。

【0092】そして、この着色樹脂微粒子を5倍量の水通水中で30分間懸洗し、ろ過する操作を3回繰り返した。続いて、5倍量の10重量%メタノール水溶液中で30分間懸洗し、ろ過した後、5倍量の脱イオン水で30分間懸洗した後を過した。

【0093】この後、スラリー乾燥装置（ディスプレイコート：日清エンジニアリング社製）により着色樹脂粒子の乾燥を行った後、エルボージェットEJ-15（日鉄鉱業社製）により分級して下記表1に示すトナー6を得た。

【0094】＜比較例1＞まず、実施例1と同様の手順により、着色樹脂溶液の懸濁液を調整し、次いで懸濁液中の液滴からトルエンを除去し、着色樹脂微粒子を析出させた。そして、この着色樹脂微粒子を含む溶液に対して、液温を30℃以下に保ちながら溶液のpHが2.5になるまで1Nの濃塩酸を添加して水酸化リン酸カルシウムを溶解した後、着色樹脂微粒子をろ別した。

【0095】次に、この着色樹脂微粒子を5倍量の水通水中で30分間懸洗し、ろ過する操作を3回繰り返した。

【0096】この後、スラリー乾燥装置（ディスプレイコート：日清エンジニアリング社製）により着色樹脂粒子の乾燥を行った後、エルボージェットEJ-15（日鉄鉱業社製）により分級して下記表1に示すトナー7を得た。

【0097】＜比較例2＞まず、実施例1と同様の手順により、着色樹脂溶液の懸濁液を調整し、次いで懸濁液中の液滴からトルエンを除去し、着色樹脂微粒子を析出させた。そして、この着色樹脂微粒子を含む溶液に対して、液温を30℃以下に保ちながら溶液のpHが3.0になるまで濃塩酸を添加して水酸化リン酸カルシウムを溶解した後、着色樹脂微粒子をろ別した。次に、この着色樹脂微粒子を5倍量の水通水中で30分間懸洗し、ろ過する操作を2回繰り返した。

【0098】この後、スラリー乾燥装置（ディスプレイコート：日清エンジニアリング社製）により着色樹脂粒子の乾燥を行った後、エルボージェットEJ-15（日鉄鉱業社製）により分級して下記表1に示すトナー8を得た。

【0099】＜比較例3＞まず、実施例1において分級を行わないこと以外は同様にして下記表1に示すトナー

14

9を得た。

【0100】＜キャリアの製造例＞スチレン、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、および、メタクリル酸からなるスチレン-アクリル系共重合体（1.5:7:1.0:0.5）80部と、ブチルメタクリル酸20部とをトルエンで希釈することにより、固形分比2重量%のスチレン-アクリル樹脂溶液を調製した。

【0101】芯材として焼成フェライト粉（F-300：平均粒径50μm、濃度2.53g/cm³：バウダーテック社製）を用い、上記スチレン-アクリル樹脂溶液をスピンコート（岡田精工社製）により塗布し、乾燥した。得られたキャリアを熱風循環式オーブン中に140℃で2時間放置して焼成した。冷却後、フェライト粉バルクを目開き210μmと90μmのスクリーンメッシュを取り付けたフルイ振盪器を用いて解砕し、樹脂コートされたフェライト粉とした。この樹脂コートフェライト粉に対して、塗布、焼成、解砕の各処理をさらに3回繰り返して樹脂被覆キャリアを得た。

【0102】こうして得られたキャリアの平均粒径は52μm、電気抵抗は約3×10¹⁰Ωcmであった。

【0103】＜諸特性の評価＞上記の実施例1～6および比較例1～3のトナーについて、以下のようにして諸特性の評価を行った。

【0104】（1）トナー中のカルシウム量
予めCa含有量を定量化したCa系化合物（3Ca₃(PO₄)₂・Ca(OH)₂を、トナー1と同じ組成の材料（ポリエステル樹脂、フタロシアニン顔料、亜鉛金属錯体）を溶解、混練、粉砕、分級して得られた平均粒径6μmの着色樹脂粒子に所定量付着させ、検査用試料を得、紫外線分析計（SEA2010：セイコー電子社製）によりCa濃度とスペクトル線強度との検量線を作成した。次に、トナー1～9のスペクトル線強度を上記紫外線分析計により測定し、上記検量線からCa量を求めた。

【0105】（2）帯電量

実施例1～6および比較例1～3において得られたトナー100部に対して、疎水性シリカ0.3部（H-200：ワッカー社製）および疎水性炭化チタン（T-805：日本アエロジル社製）0.5部を添加し、ベンシエルミキサー（三井三池化工機社製）にて1000rpmで1分間、後処理した。そして、この後処理を行ったトナーと上記のキャリアとを5:95の重量比率で混合することによって評価用の現像剤を調製した。

【0106】この現像剤30gを容量50mlのポリエチレン瓶にいれ、1200rpmで90分間回転することにより現像剤を攪拌した。そして、所定の帯電量に帯電させたフィルムに接触させ、フィルムに付着するトナー重量を測定することによりトナーの帯電量を求めた。また、30℃、湿度85%の環境下で24時間保管した

(9)

15

後、同様に現像剤を塗布してその帯電量を測定した。なお、帯電量は常温常湿環境（25℃、湿度60%）において測定した。

【0107】（3）帯電不良トナー量

上記の帯電量の測定と同様の手順で調製、攪拌を行った現像液3gを、直径310mmのマグネットロール上に載せた。次に、攪拌した対向電極をセットし、トナー極性と逆極性にバイアス電圧1kVをかけ、マグネットロールを1000rpmで1分間回転させた。そして、対向電極を再度攪拌して初期値との差をとることにし、対向電極に付着した分離トナー、すなわち帯電不良トナーの重量を算出した。こうして、測定に供した全トナー重量に対する帯電不良トナー重量の割合を帯電不良トナー*

16

*量とした。また、30℃、湿度85%の環境下で24時間保管した後、同様の手順によりその帯電不良トナー量を測定した。なお、測定は常温常湿環境（25℃、湿度60%）において行った。

【0108】（4）耐刷後の帯電量

上記の帯電量の測定と同様の手順で調製した現像剤を、市販のカラー複写機（CF-80：ミノルタ社製）の現像器にセットして、1000枚の連続コピーを行った。その後、現像剤より現像剤を取り出し、上記の帯電量の測定と同様の手順で帯電量を測定した。

【0109】以上の測定結果を表1にまとめて示した。

【0110】

【表1】

	残留カルシウム量 (重量%)	Dv (μm)	Dp (μm)	Dv/Dp	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	H/Hの 帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	帯電不良 トナー量 (重量%)	H/Hの 帯電不良 トナー量 (重量%)	1000枚 後の帯電量 トナー量 ($\mu\text{C/g}$)
実施例1	0.1	6.13	5.78	1.06	-33	-31	0.2	0.5	-31
実施例2	0.02	6.14	5.74	1.07	-34	-30	0.3	0.6	-29
実施例3	0.5	6.05	5.71	1.06	-32	-29	0.1	0.2	-30
実施例4	1.0	6.20	5.80	1.07	-32	-28	0.2	0.4	-30
実施例5	1.8	7.20	6.90	1.04	-30	-26	0.4	1.5	-26
実施例6	4.7	7.40	7.05	1.05	-30	-24	0.8	1.8	-25
比較例1	6.5	6.50	6.10	1.07	-26	-20	1.2	4.5	-17
比較例2	9.8	6.35	5.80	1.09	-24	-15	4.8	15.6	-10
比較例3	4.5	7.05	4.98	1.42	-26	-20	3.6	9.4	-14

【0111】表1に示したように、実施例1～6のものは、充分な帯電量を発揮し、また帯電不良トナーの発生も極めて少なく、高温高湿環境に放置した場合も帯電量の低下や帯電不良トナー量の増大を招かず、連続コピーをおこなった後の帯電量の落ち込みも少ないものであった。これに対して、比較例1～3のものでは充分な帯電量が得られず、帯電不良トナーの発生も多く、特に、高温高湿環境に放置するとこれらが顕著であった。また、

連続コピーを行った時の帯電量の落ち込みも大きかった。

【0112】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のトナーは、充分な帯電量が確保でき、帯電不良トナーの発生が少なく、高温高湿環境に放置した後も十分な帯電性を示し、帯電不良トナー量が增大することがなく、耐刷後も

十分な帯電量を発揮できる。